

B-51 CH₄、N₂O のインベントリーの精緻化と開発中核技術の内外への普及

(1) 固定燃焼装置における N₂O 対策技術および産業活動起源の CH₄、N₂O インベントリー推定に関する研究

経済産業省 産業技術総合研究所

エネルギー利用研究部門	燃焼反応制御研究グループ	宮寺達雄
エネルギー利用研究部門	クリーン燃料研究グループ	鈴木善三
環境管理研究部門	浄化触媒研究グループ	小淵 存・内澤潤子・難波哲哉
ライフサイクルアセスメント研究センター		匂坂正幸

平成 12~14 年度合計予算額 13,407 千円
(うち、平成 14 年度予算額 4,469 千円)

[要旨] N₂O 分解触媒については、調製方法や担体の種類、共存ガス成分の影響について調べた。種々の Rh/MO_x 触媒の中で、Al₂O₃、ZrO₂ 担持触媒は水蒸気と NO₂ が共存しても比較的高い活性を示すことがわかった。また、種々の鉄-ゼオライト触媒について検討し、酸素共存下における N₂O 分解には鉄-フェリエライトが適することを明らかにした。N₂O 選択還元触媒については、鉄-ゼオライトが炭化水素による N₂O の還元の有効であること、中でも Fe-BEA はメタンによる還元を高活性を示すことを明らかにした。NO_x 選択還元触媒については、Ag/Al₂O₃-エタノール系について N₂O の副生状況を調べた。またメタノールによる NO_x 還元では、フェリエライト系触媒が NO_x 除去率が高く、N₂O その他の含窒素化合物の副生が少ないことを明らかにした。N₂O インベントリーについては、流動層形式の下水汚泥焼却炉 6 基の N₂O 排出濃度を 1~2 週間連続測定し、N₂O 排出係数を求めた。N₂O 濃度は炉の運転状態に変化し、短時間のサンプリングで決定した N₂O 排出係数は必ずしも炉の N₂O 排出量を示さないことがわかった。得られた N₂O 排出係数は湿汚泥基準で 350~1,416 (平均 792) g-N₂O/t-WS、乾燥汚泥基準で 1,672~6,643 (平均 3755) g-N₂O/t-DS であり、IPCC の推奨値に比べかなり大きな値となった。また、N₂O 排出濃度は焼却炉のフリーボード温度でほぼ決定されることが確認された。この知見を基に、全国 17 基の下水汚泥焼却炉の運転データを解析し、フリーボード最高温度から N₂O 排出濃度を推定し、排出係数を計算した。その平均値 (容量勘案値) は 733 g-N₂O/t-WS で、実地調査した焼却炉の平均値とほぼ一致した。メタンインベントリーについては、石炭の採掘段階で放出されるメタン量の推定を行った。露天炭鉱ではメタンフラックスの測定を行ったが、測定限界に達せず、剥土作業前後には既にメタン放出が行われていることが推察された。坑内採掘の場合、平均切羽深度別の単位出炭当りのメタン量を求めた。その結果、深度を増すとメタン量も増えることが確認され、一定の関係を導くことが出来た。

[キーワード] 亜酸化窒素、メタン、対策技術、触媒、インベントリー

1. はじめに

我が国では年間およそ 53,000t の N₂O が人為的に排出されていると推定されるが、その約 70% を占める自動車及び固定燃焼装置、化学プロセス等からの排ガスに対しては、触媒を使って N₂O

を分解・還元するのが最適な低減対策であると考えられている。また、ディーゼル排ガスなどのNOxを触媒で還元処理する際に副生するN₂Oも新たなN₂Oの発生源になる可能性が指摘されている。一方、これまで化石燃料採掘時のCH₄放出量と燃焼施設からのN₂O排出量が推定されてきた。しかしながら、その推定値はごく限られた現場でのデータに依っているため推定精度が低いことが問題となっている。このためIPCCの報告でも非常に大きな推定値の幅を有しているのが現状であり、この推定値の精度向上が求められている。

2. 研究目的

本研究では、固定発生源から排出されるN₂Oを効果的に除去可能なN₂O分解・還元触媒の開発指針を得る目的で、触媒調製法及び共存ガス成分の影響の検討等の基礎研究を行う。また、ディーゼル排ガス用のNOx還元触媒についても、N₂O副生抑制型触媒の開発指針を得るためにN₂O副生機構の検討及びN₂O副生抑制方策の検討を行う。さらに、産業活動起源のCH₄、N₂Oのインベントリ推定精度向上のため、化石エネルギーの採取に伴い大気中に放出されるメタンの定量化と燃焼プロセスを中心とした施設からのN₂O発生量の推定精度向上のための研究を行う。

3. N₂O分解・還元触媒の研究

N₂O分解触媒としてこれまで金属酸化物、複合酸化物、貴金属担持酸化物、ゼオライトなどが検討されている。本研究では、N₂O分解触媒の新規調製方法の検討を行うとともに担体の種類や共存ガス成分のN₂O分解反応への影響について調べた。具体的には、エチレングリコールなどのポリオールを還元剤とすることにより低温で均一な金属状態のコロイドが生成すること¹⁾を利用して、担体に直接ロジウム(Rh)コロイドを担持する方法を検討した。また、還元処理を施したN₂O分解触媒において、これまでに触媒成分としてRh、担体として酸化亜鉛(ZnO)の組み合わせが最も高い活性を示すことを見出しており²⁾、さらにRh/ZnO試料におけるXPSスペクトル分析から、活性を示すRhの状態は酸化状態(Rh³⁺)であることがわかっている³⁾。これらのことから、今後の触媒開発に向けて酸化処理試料における担体探索が有効であることが示唆される。そこで種々の酸化処理Rh/MOx触媒を作製し、N₂O分解活性における共存ガス成分の影響を調べた。さらに、SO₂やH₂Oの影響が少ないことが報告されている鉄-ゼオライト触媒⁴⁾について、ゼオライトの種類ならびに鉄の担持方法の違いがN₂O分解・還元活性に与える影響を検討した。

3. 1 研究方法

ポリオール法によるコロイド担持方法の検討では、以下の観点からより効果的な条件を探索した。1) 既存法では原液のエチレングリコールを用い、この沸点付近(195℃)あるいはこれに準じた高温でコロイドの調製が試みられているが、その場合有機溶媒を大量に使用することに加え冷却還流設備を必要とする。そこで、より簡便なプロセスとするために水との混合溶媒系を用い低温での調製条件を探索した。2) Rhコロイド粒子を担体酸化物に直接担持させる方法を検討した。担体酸化物としてSiO₂(和光純薬/ワコーゲル)、Al₂O₃(触媒化成/KHS-46)、TiO₂(日本アエロジル/P-25)、ZrO₂(第一希元素/RST-H)を用い、コロイド担持挙動を調べた。Rhの出発物質としてはいずれも塩化ロジウム(RhCl₃、和光純薬)を用いた。

酸化処理Rh/MOx触媒の検討については、Rhの出発物質として硝酸ロジウム(Rh(NO₃)₃、和光純薬)を用いた。通常のincipient-wetness法により、表1に示す市販の担体(MOx)に含浸した後、

表1 Rh/MO_x 触媒の N₂O 分解活性における共存ガスの効果.(焼成条件: 空气中, 500°C, 1h. Rh=0.5wt%, Rh 出発物質=Rh(NO₃)₃).

担体	メーカー/型番 (結晶相)	Rh 分散度	BET 比 表面積 m ² /g	活性 (μmol(N ₂ O)·g ⁻¹ ·h ⁻¹)*			
				O ₂	O ₂ +H ₂ O	O ₂ +NO ₂	O ₂ +H ₂ O +NO ₂
MO _x		CO/Rh					
ZrO ₂	Daiichi-Kigenso / RSC-T	1.0	42	91,000	43,000	12,000	2,500
ZnO	New Jersey Zinc Company / Kadox25	0.27	8	40,000	12,000	17	1
ZnO	Mitsui-Metal	0.43	5	70	3,600	32	4
ZnO	Rare-Metallic	0.28	4	48	1900	28	—
Al ₂ O ₃	Catalyst-Chemicals (γ-Al ₂ O ₃)	2.3	290	11,000	61,000	37,000	2,600
Al ₂ O ₃	Kojundo-Chemicals (γ-Al ₂ O ₃)	1.4	180	1,500	12,000	2,300	680
Al ₂ O ₃	Sumitomo-Chemicals/KHS-24 (γ-Al ₂ O ₃)	1.2	180	123	5,500	19,000	3,000
Al ₂ O ₃	Wako-Chemicals (α-Al ₂ O ₃)	0.17	82	38	320	16	4
SiO ₂	GL-Science (amorphous)	1.9	150	1,100	10,000	290	220
SiO ₂	Catalyst-Chemicals / MRZ220 (非晶質)	1.1	150	320	2,700	1,000	590
SiO ₂	Wako-Chemicals / Wakogel-C100 (非晶質)	1.4	374	270	11,000	660	57
TiO ₂	Wako-Chemicals (ルチル)	0.81	10	300	4,100	33	50
TiO ₂	Wako-Chemicals (アナターゼ)	1.2	10	6	230	—	16
CeO ₂	Nakarai-Chemicals	0.96	8	4,100	33,000	360	79
USY*	Toso / HSZ-390HUA	0.82	790	370	—	—	—
SnO ₂	Rare-Metallic	0.02	3	250	7,700	160	28
MgAl ₂ O ₄	Kojundo-Chemicals	1.3	17	140	7,000	320	71
MgO	MERCK	0.68	100	18	380	8	—

*O₂共存下は300°C、それ以外の条件では400°Cの活性を示す。

乾燥させ、500°C、1時間焼成処理して触媒試料を得た。得られた試料のキャラクタリゼーションとして、BET法による比表面積およびCOパルス法によるRh分散度測定を行った。N₂O分解反応は、触媒試料0.05~0.1gにN₂O=950ppm、O₂=5%、0または0.5% H₂O、0または1000ppm NO₂のHe希釈ガスを40~80ml/min流し、150~500°Cの領域でのN₂O分解率をN₂O分析計(Horiba, VIA510)により測定した。低分解率(0.5~10%)でのArrheniusプロットの300°Cまたは400°Cへの外挿あるいは内挿から単位触媒重量および単位時間あたりのN₂O分解速度(mol(N₂O)·g⁻¹·h⁻¹)を見積もった。

Feゼオライト触媒については、FeCl₂を用いた固相イオン交換法、種々のFe前駆体を用いた液相イオン交換法ならびにFe(NO₃)₃を用いた含浸法で調製し、いずれも空气中500°C、4hで焼成したものを検討した。N₂O分解および炭化水素による選択還元活性を測定し、選択還元については炭化水素種による影響を調べた。Fe担持量はICP(セイコー電子、SPS1200A)で測定し、Feイオンの細孔内存在割合はメスバウア分光で測定した。触媒試料0.1gにN₂O=1000ppm、O₂=5%、0または0.1%炭化水素(C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈)のHe希釈ガスを160ml/minで流通し、150~500°Cの領域で測定した。生成ガスの分析は、マイクロガスクロマトグラフ(Agilent, M200)で行った。

3. 2 結果・考察

3. 2. 1 ポリオール法によるRhコロイド担持酸化物の調製とキャラクタリゼーション

Rh コロイド生成温度を調べるため、 RhCl_3 をエチレングリコール(EG)へ溶解し(0.1mmol/l、100ml)、オイルバスと冷却還流器を用いて加熱した。室温から徐々に加熱したところ、85℃付近で溶液の色が黄色透明から褐色、そして黒色と変化し、数分程度でコロイドが生成することが観察された。生成速度は高温になるほど速くなり、110℃以上では速やかに黒色のコロイドが生成した。110℃で調製したコロイドのXRDを調べた結果、コロイドは金属結晶状のRhであることが確認された。次に、EGを水で希釈した場合のコロイド生成挙動を調べた。溶媒温度を85℃と一定にし、水に対するEGの濃度を20、10、5、1wt%と変化させ、20分間加熱したところ、EG/ H_2O =5%以上では溶液全体が黒色となりRhコロイドが生成することが観察されたのに対し、1%溶液では溶液が若干褐色になるのみだった。1%溶液についてさらに2h加熱したところ底面に極少量の黒色コロイドが生成していることが観察された。このことから適当なEG濃度を10%と定め、10%EG溶液を用いて後述の担体への担持を行った。

RhCl_3 溶解 EG10%/ H_2O 溶液 50ml に種々の担体粉末を1.0g浸漬し、室温から昇温し、85℃で20分保持した後、蒸留水により洗浄ろ過した。担体自体はいずれも白色であるが、ろ過後の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 は黒色に変化していたことから担体上にRhコロイドが吸着されていると考えられた。一方、 TiO_2 は群青色であった。この場合、Rhコロイドが吸着されているとともにEGにより TiO_2 自体も一部還元され、 Ti_2O_3 (紫色)が生成したことにより青みがかったものと推察された。これらのTEM観察を行ったところ SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 で直径100nm程度、 Al_2O_3 に吸着担持した場合に20~30nmの比較的均一なコロイドが担持されていた(図1)。さらに高倍率で観察した結果、これらのコロイドは3nm程度の一次コロイド粒子が凝集したものであることがわかった。ろ液は4試料についていずれも薄い褐色透明であった。 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のろ過液のICP分析から求めたRh収率(ろ過物部分)は94%であった。このことからほとんどのRhはろ過されていることが示される。しかしろ過物の中に微細な黒色粉末が若干含まれていることから酸化物に吸着されず単独で凝集しているRh分もあると推察された。

仕込量のRhが全て担体内に含浸されるincipient-wetness法と上記のポリオールによるコロイド生成法組み合わせてRh担持試料の調製を試みた。 RhCl_3 を酸化物担体の細孔体積分のEG10%水溶液内に溶解し含浸させた(Rh=0.5wt%/MOx)。その後、85℃に保持したオープン内で加熱した。いずれの試料も10分後には色に変化し始め、30分後には全体的に黒色を呈した。ただし TiO_2 については前述同様、青みがかった黒色を呈していた。これらの含浸試料には未反応EGおよび出発物質(塩化Rh)による塩素分が含まれているため蒸留水による洗浄を行った。ろ液が硝酸銀



図1. Rhコロイドを担持した Al_2O_3 のTEM写真

と反応して沈殿生成しないまで超音波洗浄とデカンテーションを繰り返した。いずれの試料のろ液もほぼ透明であったことから、含浸された Rh 分は酸化物に固定されており、水分に対しては溶出しなかったと思われる。得られた試料の TEM 観察を行ったところ粒径は概ね SiO_2 が 120nm、 TiO_2 が 200nm、 ZrO_2 が 50nm、 Al_2O_3 が 30nm であった。この incipient-wetness と組み合わせた方法においても Al_2O_3 上の Rh は比較的小さい粒径を持っているが、この場合も一次粒子の凝集体であった。

以上の結果より、ポリオール法を応用し、高温を使用せずまた大量の有機溶媒を必要としない比較的簡単なプロセスで、Rh コロイド担持酸化物試料の調製が可能であることがわかった。特に Al_2O_3 担体上に 20~30nm 位の均一なコロイドが担持できたが、通常含浸法で得る Rh 粒子が数 nm のオーダーであることと比較すると依然大きな粒径である。

3. 2. 2 金属酸化物担持Rh触媒による N_2O 分解活性への担体の効果

図2に種々の処理雰囲気における Rh/ZnO の N_2O 分解活性と Rh 担持量の関係を示す。この結果から、Rh/ZnO における最適な Rh 担持量は 0.5wt%、前処理雰囲気は空気であることが示唆される。次に、この条件を他の種々の担体に適用し、同様に N_2O 分解活性を調べた。その結果をキャラクター化の結果と併せて表1に示す。 O_2 以外の共存ガスがない条件下で最も高い活性を示したのは ZrO_2 を担体としたものであり、次いで ZnO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 等が比較的高い活性を示した。この中で ZrO_2 、 CeO_2 担体による高い活性については既に Centi ら⁵⁾、今村ら⁶⁾により報告されている。 ZnO に注目すると、Kadox 25 を担体として用いた場合では $40,000 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ と高い分解速度を示したのに対し、これ以外の二種の ZnO では Rh 分散度および BET 比表面積では Kadox 25 とあまり差がないにも関わらず、いずれも $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以下と非常に低い活性を示した。このことは、 N_2O 分解活性が Rh の分散度や担体の比表面積によって一概に決まるのではなく担体の構造によっても異なることを示唆している。同じ担体でも活性が大きく異なる現象が Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 系でも見られた。いずれの試料も水蒸気、 NO_2 の共存により活性が減少した。その効果は、 ZrO_2 と一部の Al_2O_3 担体以外は水蒸気よりも NO_2 共存下での活性が低く、これらにおいて NO_2 の阻害効果がより強いことが示された。水蒸気と NO_2 が同時に共存するといずれの担体においても活性が激減するが、その中で Al_2O_3 、 ZrO_2 担体は比較的高い活性を示し、これらが Rh 触媒担体として有望であることがわかった。

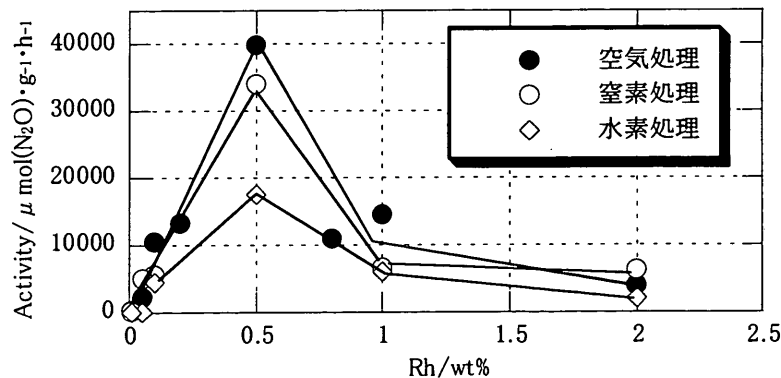


図2. Rh/ZnO 触媒における前処理雰囲気および Rh 担持量の N_2O 分解活性への効果 (ZnO: Kadox25, 前処理条件: 500°C , 1h. N_2O 分解条件: 触媒量 = 0.1g, 反応ガス = 950ppm N_2O + 5% O_2 (He-バランス), 流量=80ml $\cdot\text{min}^{-1}$).

図3に実際にN₂O分解触媒として既に知られているCu/Al₂O₃とRh/ZrO₂、Rh/Al₂O₃の模擬排ガスを用いた活性比較の結果を示す。NO₂と水蒸気が共存する条件での温度依存性について、Rh触媒は300℃過ぎから分解活性を示し始め、450℃付近で100%の転化率を示したが、Cu/Al₂O₃触媒は500℃でもほとんど活性を示さなかった(転化率=2%)。これらからRh触媒の方がCu触媒よりも高い分解活性を示すことが示される。Rhについて、さらに微量の金属量で同等の活性が達成できれば実用化に向けて有望であると思われる。

3. 2. 3 鉄ゼオライト触媒における担体および調製方法の触媒活性への効果

鉄ゼオライト試料の調製条件およびキャラクタリゼーションの結果を表2に示す。また、これら試料のN₂O分解活性および選択還元活性を図4に示す。酸素共存下における鉄ゼオライト触媒によるN₂O分解は、ゼオライトの種類および鉄の担持方法に依存した。固相イオン交換法により調製した鉄-ゼオライト触媒の担体の違いによる活性の序列はフェリエライト>ZSM-5>モルデナイトであった。この序列は、鉄担持量に依存しておらず、また、メスバウア分光法による各ゼオ

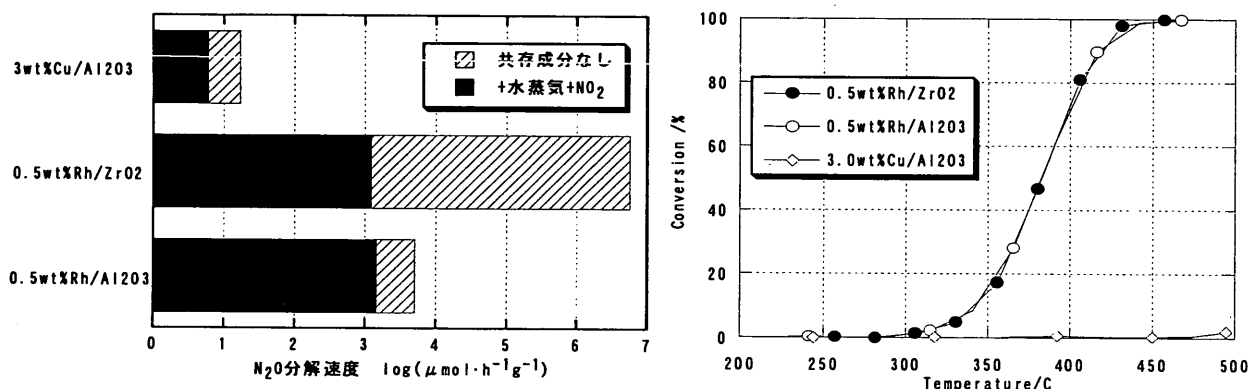
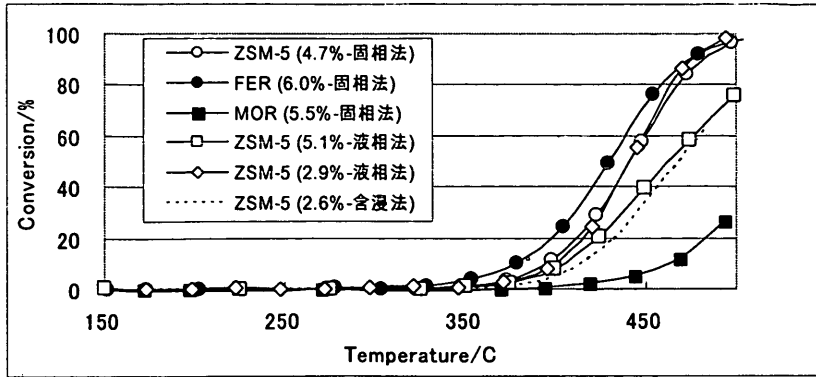


図3. Rh触媒(Rh/ZrO₂、Rh/Al₂O₃)と既存触媒(Cu/Al₂O₃)における400℃でのN₂O分解活性(左)と水蒸気およびNO₂共存下での温度依存性(右)

表2 鉄ゼオライト触媒の調製条件およびキャラクタリゼーション

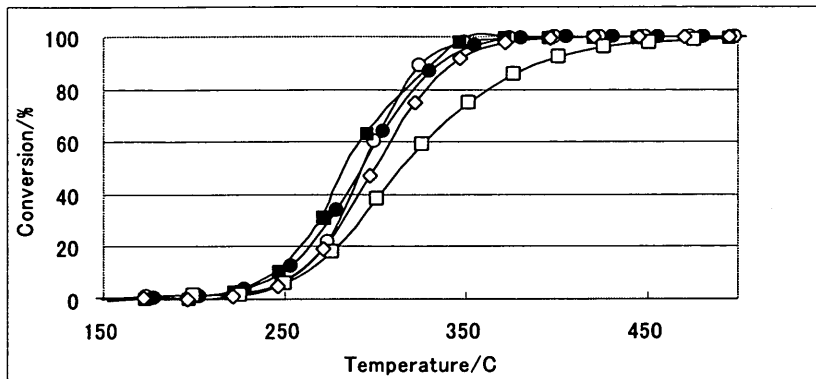
ゼオライト種*	Fe 出発塩	調製法	担持量 (wt%)	イオン交換率 (%)	BET (m ² /g)	鉄イオン細孔内存在割合 (%)**
ZSM-5	FeCl ₂	固相イオン交換	4.7	137.3	280	12.4
FER	FeCl ₂	固相イオン交換	6.0	129.3	239	9.5
MOR	FeCl ₂	固相イオン交換	5.5	123.8	327	8.5
ZSM-5	FeSO ₄	液相イオン交換	5.1	148	291	—
ZSM-5	FeCl ₂	液相イオン交換	2.9	82.8	294	—
ZSM-5	Fe(NO ₃) ₃	含浸法	2.6	—	324	—

*ZSM-5=H-ZSM-5-23.8 (HSZ-820NAA 起源, 東ソー)、FER=H-ferrierite (HSZ-720HOA, 東ソー) MOR=H-mordenite (HSZ-640HOA, 東ソー) **メスバウア分光により測定。サンプル前処理: 427°C, O₂ 中 4 時間処理。(Fe²⁺+Fe³⁺)/(全 Fe イオン)×100



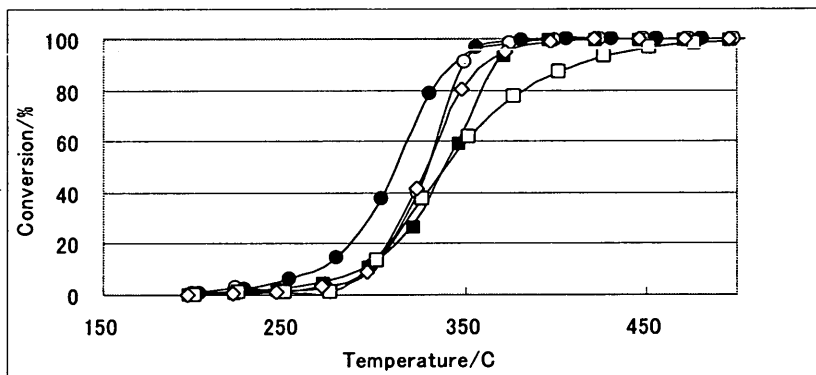
a. N_2O+O_2 反応

反応条件：触媒=0.1g、ガス組成=1000ppm N_2O +5% O_2 (He バランス)、流量=160ml/min.



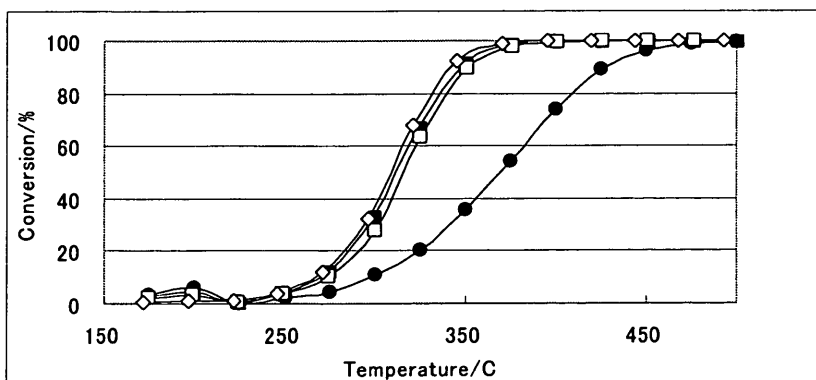
b. $N_2O+O_2+C_2H_4$ 反応

反応条件：触媒=0.1g、ガス組成 = 1000ppm N_2O +5% O_2 + 1000ppm C_2H_4 (He バランス)、流量=160ml/min.



c. $N_2O+O_2+C_3H_6$ 反応

反応条件：触媒=0.1g、ガス組成 = 1000ppm N_2O +5% O_2 + 1000ppm C_3H_6 (He バランス)、流量=160ml/min.



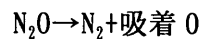
d. $N_2O+O_2+C_3H_8$ 反応

反応条件：触媒=0.1g、ガス組成 = 1000ppm N_2O +5% O_2 + 1000ppm C_3H_8 (He バランス)、流量=160ml/min.

図4. 鉄イオン交換ゼオライトの N_2O 分解・選択還元活性への担体および調製方法の効果

ライトのイオン交換サイトに存在する Fe イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+}) の数に顕著な差は観られないことから、活性サイトである鉄イオンの反応中における鉄イオンの価数変化もしくは細孔内におけるイオンの配置に活性が影響したものと推察される。ZSM-5 を用いて調製法の違いによる活性への影響を検討したところ、 FeCl_2 を用いた液相イオン交換法は固相イオン交換法と同等の活性を示したが、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ を用いた液相イオン交換法並びに含浸法で調製した触媒は活性が低下した。これらの結果から、酸素共存下における N_2O 分解には鉄-フェリエライトが適するとともに、調製法として、固相イオン交換もしくは FeCl_2 を用いた液相イオン交換法が良いことが分かった。

炭化水素 (C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8) を用いた N_2O 選択還元では、全ての触媒に対して N_2O 分解開始温度が 100°C 以上低下した。このことから、鉄ゼオライト触媒において N_2O 選択還元は N_2O 分解より有用であることが示唆された。 C_2H_4 もしくは C_2H_6 による N_2O 選択還元反応では、調製法の違いによる活性への影響が N_2O 分解反応に比べて少なかったが、鉄-フェリエライト上での $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ 反応では、他の炭化水素の場合と比べて顕著に活性が抑制された。これはフェリエライト細孔内への C_3H_8 の拡散が阻害されたことに由来するものと考えられる。固相イオン交換法で調製した鉄-フェリエライトは鉄担持量が最も多いにもかかわらず細孔内イオン割合が ZSM-5 よりも少なく、BET 表面積も最も小さいことから、鉄の多くがフェリエライト外表面に析出して細孔を閉塞することで C_3H_8 の細孔内拡散を阻害したと推測される。一方、ほかの鉄触媒における炭化水素種による活性への影響が見られないことから、炭化水素による N_2O 選択還元は



の反応が律速であると考えられる。

以上の結果から、 N_2O 分解に対しては鉄-ゼオライト触媒の調製法や担体の種類に活性が影響されるが、炭化水素による選択還元反応ではこれらの因子の影響は少ないことが分かった。ただし、選択還元においては、炭化水素の細孔内拡散が活性に影響を与えることが示唆された。

一方、メタンによる N_2O の選択還元では Fe-BEA が非常に高い活性を示した。図 5 に示すように Fe-BEA 上、 N_2O の分解は 400°C 以上、 CH_4 の O_2 による酸化は 450°C 以上でないスムーズに進まないが、 N_2O の CH_4 による選択還元は 250°C 程度から起こる。これは、 N_2O が CH_4 と反応して CH_x のような反応中間体を生成し、これが更に N_2O を還元するためと考えられる。 CH_x は O_2 との反応性は低く 450°C 以下では O_2 と反応しないため、過剰酸素の存在下でも CH_4 は N_2O を選択的に還元する。このとき CH_4 も消費されるので、 N_2O と CH_4 という 2 つの温暖化ガスを同時に除去できる。Fe-BEA 上、 C_2H_6 は CH_4 とは異なる振る舞いをすることがわかった。 N_2O が C_2H_6 と反応して生成する反応中間体の C_xH_y は、反応性が高く O_2 とも反応するため、 N_2O 還元の選択性は低くなる。換言すれば、 O_2 による C_2H_6 の酸化が N_2O によって促進されていると言える。 C_3H_8 も C_2H_6 と同様の振る舞

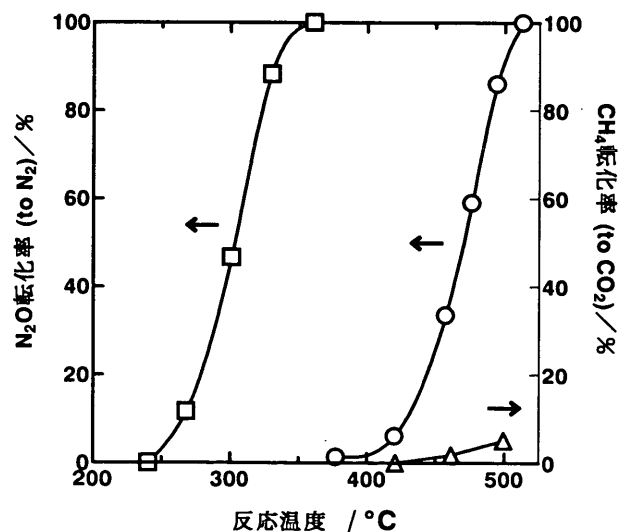


図 5 Fe-BEA 上での N_2O の分解および CH_4 による選択還元。
 反応条件: GHSV 60000/h, N_2O 950 ppm, CH_4 500 ppm,
 O_2 10%, balance He; ○ $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$, △ $\text{CH}_4 + \text{O}_2$,
 □ $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$.

いをすることがわかった。

3. 3 本研究により得られた成果

以上の結果により、担体の種類、調製方法、処理雰囲気などにより N_2O 分解活性、還元活性が大きく変化することがわかった。種々の Rh/MOx 触媒の中で、 Al_2O_3 、 ZrO_2 担持触媒は水蒸気と NO_2 が共存しても比較的高い活性を示すことを明らかにした。また、種々の鉄-ゼオライト触媒について検討し、酸素共存下における N_2O 分解には鉄-フェリエライトが適することがわかった。 N_2O 選択還元触媒については、鉄-ゼオライトが炭化水素による N_2O の還元の有効であること、中でも Fe-BEA はメタンによる還元を高活性を示すことを明らかにした。これらの効果の原因と触媒の作用機構をさらに明らかにすれば、触媒の複合化や担体の選択による高性能触媒開発への重要な指針となるだろう。具体的には触媒成分となる金属微粒子の構造、電子状態および活性サイトが N_2O 分解活性、還元活性へどのような影響を及ぼすのか、これが担体の作用によりどう変化し活性へどのような影響を与えるのかというようなことを解明する必要がある。

4. NO_x 還元触媒の研究

4. 1 研究方法

水分存在下でも NO_x 還元性能の高い Ag/ Al_2O_3 触媒-エタノール系について、 N_2O その他の副生物の生成状況を把握するために触媒反応後のガスの分析を行った。また、この反応系で高濃度副生するアンモニア、シアン化水素、アセトニトリルなどの反応挙動を調べるために、 NO 、 NH_3 、 HCN 、 CH_3CN 、 CH_3CHO 、 O_2 などを含むガスをチタニア担持触媒上で反応させて、反応後のガスを分析した。さらに、エタノールよりコストの低いメタノールを還元剤に用いた場合の NO_x の反応挙動および N_2O の生成挙動を調べた。触媒には鉄、銀、コバルトなどのイオンや、バナジウム、モリブデン、タングステンなどの酸化物をゼオライトに担持したものを使用した。Ag/ Al_2O_3 触媒は、市販の γ -アルミナ担体に硝酸銀水溶液を含浸後、乾燥、焼成 ($550^\circ C$ 、5時間) して調製した。チタニア担持触媒も同様に、市販のアナターゼ型チタニアに白金、ロジウム、パラジウム、バナジウム、タングステン、銅などの化合物の水溶液を含浸して調製した。ゼオライトへの共存イオンの導入は、通常のイオン交換法によって行った。触媒反応には固定床流通反応装置を用い、反応前後の反応物、生成物の濃度をガスクロマトグラフ、化学発光式 NO_x 計、FT-IR 赤外分光光度計、紫外可視吸光光度計、ガス検知管で測定した。

4. 2 結果・考察

NO 1000ppm, C_2H_5OH 1250ppm, O_2 10%/Heバランスの組成のガスを Ag/ Al_2O_3 触媒上で反応させ、反応後のガス成分を分析した。結果は表 3 に示すとおりで、 N_2 の他に N_2O およびアンモニア、シアン化水素、アセトニトリルなどの含窒素化合物が副生していることがわかった。これらの副生物を処理するための触媒の性能を検討する目的で、チタニアに担持した貴金属触媒上で含窒素化合物と酸素を反応させ、反応後のガス成分を分析した。図 6 に示すように、白金、ロジウム、パラジウムの中では白金触媒が最も活性が高かった。Pt/ TiO_2 を使用することにより $300^\circ C$ でもアンモニア、アセトニトリル、シアン化水素を完全に除去できることがわかった。しかし、白金触媒を用いた場合には高濃度の NO_x や N_2O が生成した。Pt/ TiO_2 を Ag/ Al_2O_3 の後流部に設置した複合触媒を用いてエタノールによる NO_x の選択還元を行ったところ、触媒層出口ガスは表 3 に示すような組成であった。Ag/ Al_2O_3 単独の場合と比較して、 NH_3 、 HCN 、 CH_3CN が検出されなくなる一方、 N_2 、 NO_x 、

N₂Oの増加が認められた。低温域では特にNO_x、N₂Oの増加が著しく、Ag/Al₂O₃上で副生したNH₃、HCN、CH₃CNの大部分がPt/TiO₂上でNO_x、N₂Oに変換されることがわかった。

表3 Ag/Al₂O₃およびAg/Al₂O₃+Pt/TiO₂を用いたNO_x還元時の出口ガス分析結果

ppm \ °C	300		350		400		450		500	
	Ag	Ag+Pt	Ag	Ag+Pt	Ag	Ag+Pt	Ag	Ag+Pt	Ag	Ag+Pt
NO _x	632		102	178	25	118	48	103	270	285
2*N ₂	180		641	650	758	764	801	796	637	640
2*N ₂ O	47		30	102	33	56	54	56	41	43
NH ₃	4		24	0	58	0	36	0	14	0
HCN	78		101	0	23	0	0	0	0	0
CH ₃ CN	13		31	0	40	0	18	0	4	0

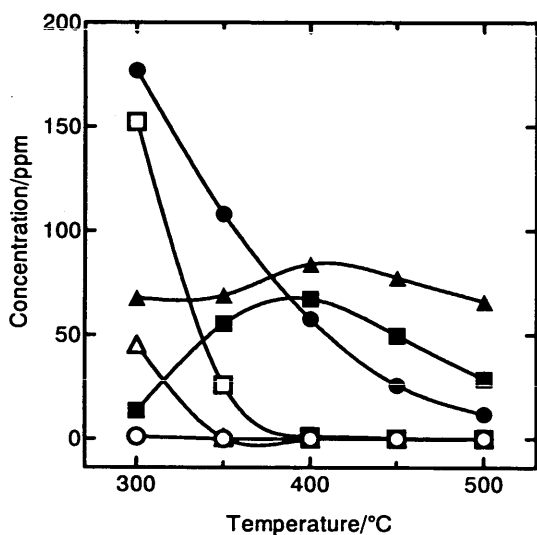


図6 貴金属触媒によるCH₃CNの処理
 反応条件: GHSV 38400/h; NO 500ppm, CH₃CN 200ppm, O₂ 10%, balance He. ○● Pt/TiO₂,
 △▲ Pd/TiO₂, □■ Rh/TiO₂, ○△ CH₃CN,
 ●▲ 2xN₂O.

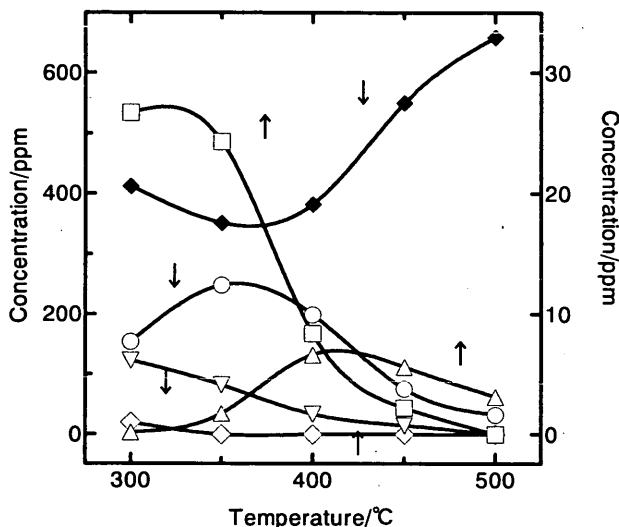


図7 V/TiO₂上でのNH₃によるNO_x還元に対するCH₃CHOの影響。反応条件: GHSV 38400/h; NO 500ppm, NH₃ 270ppm, CH₃CHO 280ppm, O₂ 10%, balance He. ○ 2xN₂,
 △ 2xN₂O, □ CH₃CN, ▽ HCN, ◇ NH₃, ◆ NO_x.

Ag/Al₂O₃触媒上、NO_xをエタノールで選択還元したときに副生するアンモニアやシアン化水素、アセトニトリルなどをNO_xの還元を利用した場合にN₂やN₂Oの生成がどうなるかを調べた。NH₃を用いたNO_xの選択還元にはV/TiO₂やW/TiO₂が高活性を示すことが知られており、実際これらの触媒上でNO+NH₃+O₂を反応させたところN₂と少量のN₂Oが生成した。しかし、この反応系にエタノールの不完全酸化物であるCH₃CHOが加わると、図7に示すようにNO_xの還元、N₂、N₂Oの生成が抑制されるとともに、HCN、CH₃CNが生成することがわかった。NOは過剰酸素の存在下ではCH₃CHOによっては還元されないことから、HCN、CH₃CNは酸素の存在下でNH₃とCH₃CHOが反応して生成していることが明らかである。反応 NO+NH₃+O₂ → N₂ と同時に、反応 NH₃+CH₃

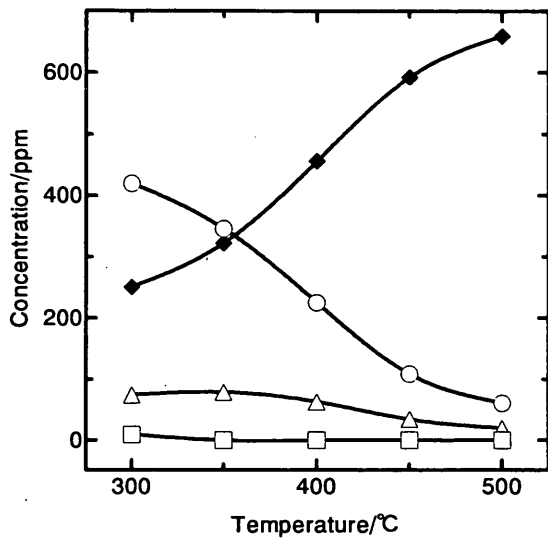


図8 CuSO₄/TiO₂上でのNH₃によるNO_x還元に対するCH₃CHOの影響. 反応条件: GHSV 38400/h; NO 500ppm, NH₃ 270ppm, CH₃CHO 280ppm, O₂ 10%, balance He. ○ 2xN₂, △ 2xN₂O, □ CH₃CN, ◆ NO_x.

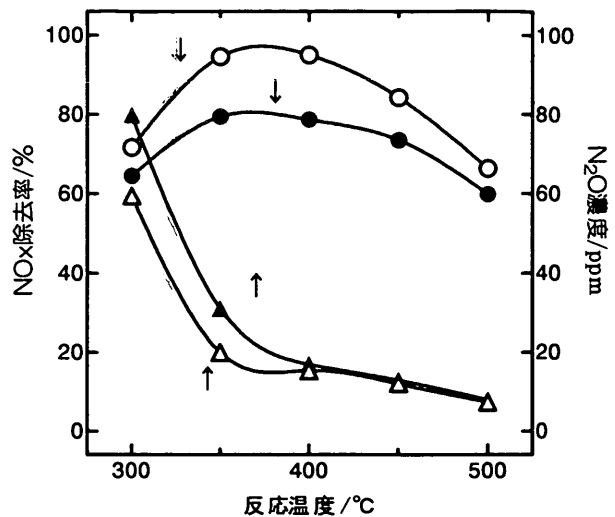


図9 複合触媒を用いたエタノールによる脱硝反応とN₂Oの副生. Ag/Al₂O₃ + CuSO₄/TiO₂ + Pt/TiO₂ (○, △); Ag/Al₂O₃ + Pt/TiO₂ (●, ▲). 反応条件: SV 38400/h; NO 1000ppm, C₂H₅OH 1250ppm, O₂ 10%, balance He, + H₂O 10%.

CHO + O₂ → HCN, CH₃CN が起こるために、NO + NH₃ + CH₃CHO + O₂系ではN₂、N₂Oの生成が抑制されるものと考えられる。さらに、V/TiO₂やW/TiO₂上でのHCNやCH₃CNの反応性は低く、反応後もこれらの化合物が高濃度残存することがわかった。またNO + CH₃CN + O₂系ではN₂の生成が非常に少なく、N₂O、HCNの生成が見られた。

一方、CuSO₄/TiO₂触媒を用いると、NH₃のみならずHCNやCH₃CNを用いてもNOの選択還元が可能であることがわかった。また、図8に示すようにCH₃CHOが共存してもこれらの反応が阻害されず、350℃以上ではNH₃やHCN、CH₃CNが完全に消失することが明らかになった。ただし、N₂の他にかなり高濃度のN₂Oも生成することがわかった。CuSO₄/TiO₂触媒上でのNO還元反応がCH₃CHOによって阻害されないのは、CH₃CHOが酸素によって酸化される反応が非常に速く、CH₃CHOが速やかに消失するためと考えられる。

上記の結果に基づきAg/Al₂O₃ + CuSO₄/TiO₂ + Pt/TiO₂という3成分複合触媒を調製し、その上でNO + C₂H₅OH + O₂ + H₂Oを反応させたところ、図9に示すようにAg/Al₂O₃ + Pt/TiO₂触媒よりNO_x除去率が高くN₂Oの副生が少なくなるという結果が得られた。3成分複合触媒におけるN₂Oの副生率は300℃で17%、350℃で4%であり、低温ではCuSO₄/TiO₂を導入しても含窒素化合物の処理が充分でなく、Pt/TiO₂上で高濃度のN₂Oが生成することがわかった。

メタノールを使用したNO_xの選択還元では、担体のみのアルミナが高い活性を示すことが報告されていた。しかし、種々の担体を試験したところ、図10に示すようにH型のフェリエライト(H-FER)、ベータ、MFIなどのゼオライトが、アルミナより高い活性を有することがわかった。特にフェリエライトは、著しく高い活性を示した。しかし、担体のみでは低温域における活性が低い。そこでH型フェリエライトに、イオン交換法で金属イオンを導入したり、含浸法で金属酸化物を担持した触媒を調製した。金属イオン交換フェリエライトのNO_x還元活性は、導入した金

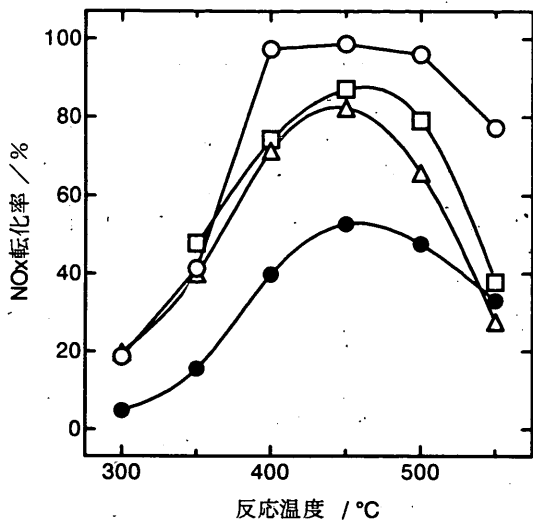


図10 ゼオライト上でのCH₃OHによるNO_x選択還元
 反応条件: GHSV 12800/h; NO 1000 ppm, CH₃OH
 2000ppm, O₂ 10%, balance He, + H₂O 10%.
 ○ H-FER, △ H-MFI, □ H-BEA, ● Al₂O₃.

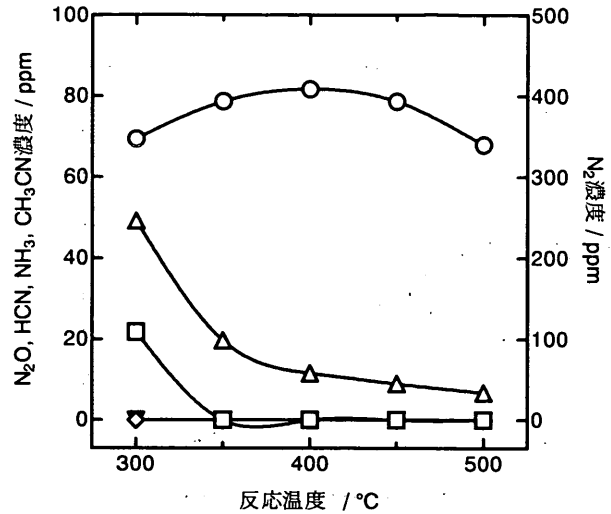


図11 メタノールを用いてNO_xを選択還元した場合の
 生成含窒素化合物の分布. 触媒: Co-HFER, 反応条件:
 GHSV 12800/h, NO 1000 ppm, CH₃OH 2000ppm,
 O₂ 10%, balance He, + H₂O 10%; ○ N₂, △ N₂O,
 □ HCN, ◇ NH₃, ▽ CH₃CN.

属イオンの種類により著しく異なり、Co、Fe、Ag を導入した触媒が高活性を示すことがわかった。特に、Co を導入した触媒は高活性な温度域が低温まで広がった。含浸法で調製した触媒の活性も、担持した金属酸化物の種類によって著しく異なることがわかった。また含浸法で調製した触媒は、イオン交換法で調製したものより活性が低いことがわかった。これは、含浸法で調製した触媒では金属酸化物が高分散されず、メタノールが酸素によって無駄に酸化される反応が起こりやすくなるためと考えられる。Co-H-FER 触媒上、メタノールで NO_x を還元したときに生成する窒素化合物は、図 11 に示すような分布であった。主生成物の窒素分子の他に、N₂O、HCN の副生が認められた。エタノール - Ag/ Al₂O₃ 系と異なり、NH₃、CH₃CN の副生は見られなかった。他の金属イオン交換 HFER 触媒においても、ほぼ同じような生成物分布が得られた。N₂O の生成量は、450~500°C ではメタノール - Co-H-FER 系の方がエタノール - Ag/Al₂O₃ 系より少なく、350~400°C ではほぼ等しかった。HCN、NH₃、CH₃CN の生成量は、メタノール - Co-HFER 系の方が非常に少なかった。この違いをもたらす原因は、NO_x や反応中間体と考えられる-NCO 種の吸着量が HFER と Al₂O₃ で著しく異なるためと思われる。HCN、NH₃、CH₃CN を処理する際に N₂O が副生することを考えると、メタノール - Co-H-FER 系の方が、N₂O 副生抑制型の NO_x 選択還元法であると言える。

4. 3 本研究により得られた成果

Ag/Al₂O₃ 触媒を用いてエタノールで選択還元した場合の N₂O の副生率（反応した NO_x のうち、N₂O になったものの割合）が低温域で高く、300°C では 13% になることを明らかにした。N₂O 以外に NH₃、HCN、CH₃CN などの副生があり、これらを白金触媒で処理すると NO_x および N₂O が生成することが分かった。副生含窒素化合物を処理すると同時に、これらを NO_x の還元剤として利用する触媒としては CuSO₄/TiO₂ が最も優れていることを明らかにした。3 成分複合触媒 Ag/Al₂O₃ + CuSO₄/TiO₂ + Pt/TiO₂ を使用してエタノールによる NO_x の選択還元を行うと、Ag/Al₂O₃ 上で副生する含窒素化合物が CuSO₄/TiO₂ 上で反応消失するとともに NO_x の還元にも寄与するため、Ag/Al₂O₃ + Pt/TiO₂ 触媒より NO_x 除去率が高く N₂O の副生が少なくなることがわかった。ただし、この 3 成

分複合触媒を用いても低温では N_2O の副生率が高かった。

メタノールを使用した NO_x の選択還元では、担体、担持する金属イオン、金属酸化物の種類により活性が著しく異なることがわかった。Co、Fe、Agをイオン交換法でH型フェリエライトに導入した触媒が、水分存在下でも広い温度範囲で高活性を示すことを明らかにした。H型フェリエライト担持触媒を用いてメタノールで NO_x を還元すると、Ag/ Al_2O_3 触媒を用いてエタノールで還元する場合より N_2O 、その他の含窒素化合物の副生が少なくなることがわかった。H型フェリエライトにCo、Fe、Agをイオン交換担持した触媒を用いてメタノールで NO_x を選択還元すれば、高い NO_x 還元率と低い N_2O 副生率の両方を実現できることを明らかにした。

5. N_2O インベントリーに関する研究

窒素分が多く含まれる下水汚泥の焼却施設からの N_2O 発生量が大きいことが指摘されている⁷⁾。この中でも、近年主流となっている流動層（床）形式の焼却炉は低温燃焼を特徴とするため N_2O の排出量が大きい。IPCC (Inter governmental Panel for Climate Change) は加盟各国政府に対し国内から排出される温暖化ガスの発生状況の報告を求めている。温暖化ガス排出量の推定に必要な排出係数 (Emission factor) については実測値がある場合はその値を使用し、ない場合についてはIPCCが公表する推奨値を使用することを求めている⁸⁾。しかしながら、固定発生源から排出される N_2O の実測値、推奨値は共に長期の連続測定に基づいた値ではなく、いわゆる grab sampling による方法で測定された値が未だに多く採用されているのが現状で、代表点としての精度に難点がある。

本研究では土木研究所（平成12年度）、国土技術政策総合研究所（平成13、14年度）と共同で、流動層下水汚泥焼却炉から排出される N_2O を精度良く推定するための基礎資料として重要な排出係数の精度を向上させることを目的に、2週間程度の連続測定に基づいてその排出係数を決定することを試みた。次にこれらの実地調査から得られた焼却炉のパラメーターと N_2O の排出特性の関係を利用して、下水汚泥焼却炉の運転データ記録から N_2O の排出量を予測する手法を開発し、精度良く排出係数を推定した。（詳しくは共同研究相手である、国総研の報告書を参照されたい）

5. 1 下水汚泥焼却炉の長期連続モニターによる N_2O 排出係数の決定

5. 1. 1 測定対象施設と測定法

平成12年度から14年度までの3年間で測定の対象とした焼却炉は6基で、すべて流動層形式の焼却炉であり、その主要緒元および測定時の汚泥分析値を表4に示す。以降各焼却炉を表4に示すA、B、C、D、E、Fの名称で示すことにする。測定は3基については複数年行ったので、全測定回数は11回となる。焼却処理する汚泥は全ての施設で高分子系凝集剤を使用し脱水したものである。汚泥組成に特に大きな相違は認められなかった。

各焼却炉ともサイクロンで粗粉灰を分離した後、スクラッパーで洗浄し、バグフィルターまたは電気集塵機により灰を捕集している。各焼却炉とも最近稼働し始めた施設であり、設計・建設業者は全て異なるものの、ほぼ同様な設計となっている。

N_2O 濃度分析のためのガスは焼却炉運転管理のための排ガスモニタリング用の分析計へのサンプリングラインを利用してサンプリングを行った。排ガス中の N_2O の分析は平成12年度については赤外吸収式連続分析計（堀場製作所VIA-510型）を用い、平成13、14年度については赤外分析計より簡便な小型ガスクロマトグラフ（Agilent technology M400）を用いて N_2O を分析した。ガ

表4 測定対象焼却炉および汚泥分析値の一覧

Incinerator Measurement	A	B			C			D		E	F	
	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	E	F	
Measuring period	Jan-01	May-00	Dec-01	Sep-02	Dec-00	Aug-01	Oct-02	Sep-01	Feb-03	Mar-01	Nov-01	
Capacity t-WS/day	90	50			250			100		200	200	
Co-firing fuel	Heavy oil	Heavy oil			Town gas			Heavy oil		Heavy oil	Heavy oil	
Analytical data of sludge wt%	C	37.34	37.90	43.16	29.81	46.61	40.02	37.78	40.93	35.44	51.44	46.43
	H	5.40	4.51	6.22	5.03	5.50	4.72	5.86	6.00	5.75	6.51	6.86
	N	5.96	5.17	5.48	4.12	5.48	4.70	4.41	5.51	4.59	5.14	5.82
	S				1.04			0.69		0.50		
	Ash	29.62	26.40	20.21	27.77	14.89	17.70	16.91	26.88	19.28	13.36	19.42
Water content wt%	79.76	80.60	79.81	78.50	78.61	77.86	77.68	80.98	78.75	76.42	81.71	

スのサンプリング位置は、施設により異なりサイクロンの後段と煙突入り口の2通りとなった。後者の位置では、焼却炉出口ガスに白煙防止のため空気が混入され希釈されるので、煙突入り口位置における酸素濃度もしくは二酸化炭素濃度と、焼却炉のモニタリングで測定されているサイクロン出口における酸素濃度または二酸化炭素濃度を用いて希釈率を計算し、N₂Oの測定値を補正した。データ解析のためのプロセスデータは各焼却炉より提供されたものをそのまま用いた。

5. 1. 2 結果・考察

測定全期間のN₂O濃度の平均値、これから求めたN₂O排出係数と汚泥中のN分のN₂Oへの転換率を表5に示す。今回得られた排出係数は湿汚泥基準で、350~1,416 g-N₂O/t-WS、平均値792 g-N₂O/t-WS、乾燥汚泥基準で1,672~6,643 g-N₂O/t-DS、平均値3,755 g-N₂O/t-DSであった。容量を加味した加重平均値は、それぞれ866 g-N₂O/t-WS、4024 g-N₂O/t-DSとなった。また、表5に示されるように、N₂O濃度の変動幅は平均値に対しマイナス側でほぼ50%、プラス側で50~100%となる。従って、下水汚泥焼却炉からのN₂O排出係数を決定する場合は短時間のサンプリングにより測定したN₂O濃度より求めた排出係数では、必ずしもその焼却炉の排出係数を代表しないおそれが十分あることを改めて確認した。IPCCが公開しているガイドライン⁸⁾にある流動層型下水

表5 測定結果の一覧

Incinerator Measurement	A	B			C			D		E	F	Capacity weighted mean		
	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	E	F			
Measuring period	Jan-01	#####	Dec-01	Sep-02	Dec-00	Aug-01	Oct-02	Sep-01	Feb-03	Mar-01	Nov-01			
Mean N ₂ O emission, O ₂ =6%	64	119	270	153	325	311	275	392	319	181	338			
Conversion of N in sludge to N ₂ O, %	1.62	2.25	4.55	3.33	5.42	5.95	4.11	7.36	6.74	3.35	7.31			
Emission factor, g-N ₂ O/t-WS	Mea.	307	359	792	470	1,007	1,087	636	1,213	1,033	726	1,080	792	866
	Min.	150	207	401	272	239	632	191	600	380	257	522	350	363
	Max.	971	554	1,558	748	1,592	1,440	1,637	1,955	1,456	2,260	1,405	1,416	1,555
Emission factor, g-N ₂ O/t-DS	Mea.	1,520	1,830	3,770	2,188	4,700	4,400	2,848	6,400	4,863	2,880	5,910	3,755	4,024
	Min.	750	1,040	1,910	1,265	1,190	2,560	855	3,160	1,790	1,020	2,850	1,672	1,697
	Max.	4,900	2,780	7,410	3,482	7,520	5,830	7,333	10,300	6,853	8,970	7,690	6,643	7,134

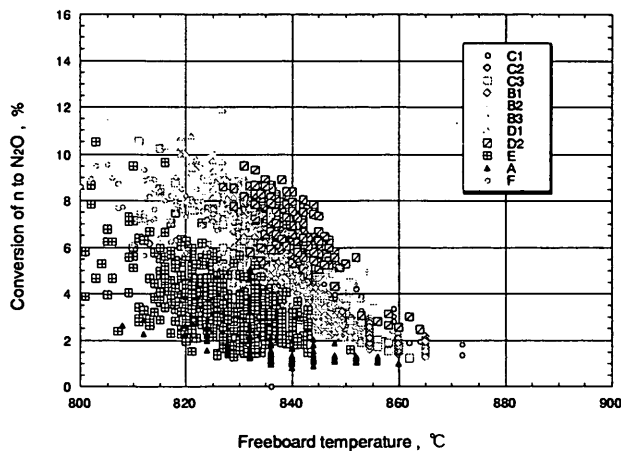


図 12 全測定における汚泥中 N 分の N_2O への転換率とフリーボード温度との関係

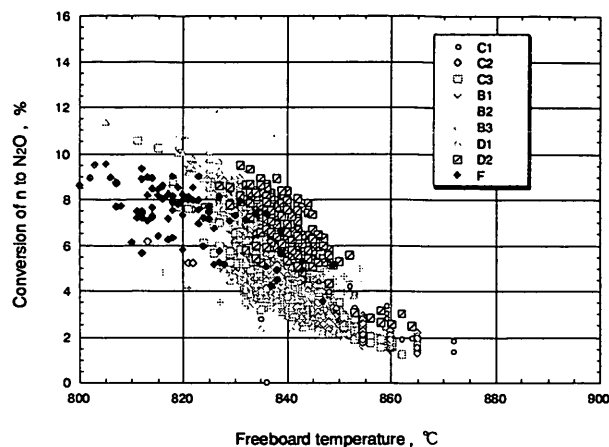


図 13 4 施設での測定での汚泥中 N 分の N_2O への転換率とフリーボード温度との関係

汚泥焼却炉からの N_2O 排出係数の最新の推奨値は、800 g- N_2O /t-DS (ドイツ)、100-1500 g- N_2O /t-DS (イギリス) である。IPCC の推奨値は、今回の測定値に比べやや小さい値となっている。日本からの報告値は 300~1530 g- N_2O /t-WS が採用されている⁹⁾が、この値はほぼ今回の測定と同等になる。

図 12 に今回連続測定した 6 焼却炉のフリーボード温度と汚泥中 N 分の N_2O への転換率の関係を示す。今回測定した 6 箇所の焼却炉におけるフリーボード温度と汚泥中 N 分の N_2O への転換率はかなりの変動を示し、一つの曲線上には乗らなかった。しかしながら測定対象のうち、フリーボード温度と汚泥中 N 分の N_2O への転換率の関係で他と異なる傾向を示した 2 カ所、すなわち A、E 炉を除くとかなり良い相関が得られた。図 12 から A、E 炉での結果を除いてプロットした結果を図 13 に示す。

A、E 炉を除く 4 炉については、フリーボード温度と汚泥中 N 分の N_2O への転換率に良好な相関が認められる。すなわち、相関曲線からの誤差の範囲は大きいものの、全体としてはある曲線状に分布していると判断される。A、E 炉に関しては、この相関曲線が他の 4 炉と異なるデータとなっている。原因としては、フリーボード温度の記録にあると考えられる。実炉規模ではフリーボードの水平方向の温度分布が存在し、炉中央部の温度と壁近傍の温度は異なる。A、E 炉ではフリーボード温度をやや過小に測定したと考えられる。

以上の検討からフリーボード温度に対する汚泥中 N 分の N_2O への転換率の依存性は各焼却炉により多少異なるものの、概ね一つの相関曲線¹⁰⁾で表される傾向を示していると判断した。

5. 2 焼却炉の運転データの解析により N_2O 排出係数を推定する方法の検討

運転記録データより N_2O 排出量を決定しているフリーボード温度の記録を抽出し、そのデータから N_2O 排出係数を求める方法により概略の N_2O 排出濃度を推定することを試みた。

5. 2. 1 データ解析の方法

北海道から九州までの全国 16 カ所、17 基の下水汚泥流動焼却炉の 2 週間分、1 時間毎の運転データを電子ファイルの形で入手し、解析を行った。記録期間は概ね平成 14 年 10 月~12 月である。すべて、高分子凝集剤を使用して脱水した下水汚泥を流動層形式で焼却する焼却炉である。計算

に必要な汚泥の分析値は実際の汚泥が入手可能な場合にはその分析値を、得られない場合にはデフォルト値を定めてその値を用いた。N₂O 排出濃度の推定に必要なフリーボード温度は、運転記録にあるフリーボード温度のうち、最高温度を示すものをそのまま用いた。ただし、運転記録のうち、起動・停止やトラブルにより汚泥の供給が停止している期間のデータは解析から除外した。

N₂O 排出濃度の推定で重要な、汚泥中 N 分の N₂O への転換率のフリーボード最高温度への依存性については、フリーボード温度に対し、1 次式と二次式となる 2 種類の依存性を仮定した（詳しくは国総研の報告書を参照のこと）。

5. 2. 2 解析結果と考察

運転データから抽出したフリーボード温度と汚泥性状から N₂O の排出量を推定した結果を示す。表 6 に汚泥中 N 分の N₂O への転換率とフリーボード温度の関係を二次式で近似し、17 基の運転データを解析した結果を示す。17 基の平均 N₂O 濃度、湿ベース N₂O 排出係数、乾ベース N₂O 排出係数の平均値はそれぞれ、196ppm、691 g-N₂O/t-WS、3271 g-N₂O/t-DS となった。以上は単純平均であるが、表 6 に示す各焼却炉の焼却容量を加味した加重平均値では、平均 N₂O 濃度、湿ベース N₂O 排出係数、乾ベース N₂O 排出係数の平均値は、一次式使用でそれぞれ 287ppm、981 g-N₂O/t-WS、4564 g-N₂O/t-DS、二次式使用でそれぞれ 214ppm、733 g-N₂O/t-WS、3419 g-N₂O/t-DS となった。いずれの場合も、容量を加味した加重平均では単純平均に比べやや大きな値となるが、概ね単純平均と大差はなかった。

5. 3 本研究により得られた成果

流動層形式の下水汚泥焼却炉 6 基の N₂O 排出濃度を 1~2 週間連続測定し、N₂O 排出係数を求めた。N₂O 濃度は炉の運転状態で変化し、短時間のサンプリングにより決定した N₂O 排出係数は必ずしも炉の N₂O 排出量を示さないことが明らかになった。また、得られた N₂O 排出係数は湿汚泥基準で湿汚泥基準で 350~1,416 g-N₂O/t-WS、平均値 792 g-N₂O/t-WS、乾燥汚泥基準で 1,672~6,643

表 6 運転データ解析結果

識別 番号	平均層 温度 °C	平均フリー ボード温 度 °C	層との温 度差 °C	推定N2O濃度 ppm			N2O排出係数 g-N2O/t-WS			N2O排出係数 g-N2O/t-DS		
				平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高
A	730	769	40	562	148	864	1,921	982	2,628	9,238	4,722	12,636
B	807	849	42	133	67	189	397	199	568	2,321	1,165	3,323
C		851		129	87	218	410	281	939	2,188	1,499	5,011
D	727	843	115	194	8	328	628	319	1,113	2,458	1,247	4,353
E		857		68	3	212	353	209	933	1,716	1,015	4,540
F	787	814	27	342	143	628	994	433	1,690	4,625	2,016	7,862
G	714	817	103	245	47	1,134	968	330	3,973	4,504	1,533	18,477
H	766	869	103	109	69	268	318	236	2,043	1,479	1,099	9,505
I	777	849	71	134	32	294	417	290	1,109	1,957	1,364	5,210
J	817	847	30	138	73	317	465	239	1,449	1,355	697	4,222
K		820		312	12	476	882	282	1,279	4,102	1,310	5,949
L	736	858	122	106	60	355	346	221	1,164	1,658	1,060	5,584
M	722	836	115	188	81	271	630	360	900	3,045	1,740	4,352
N	820	816	-4	182	92	245	935	477	1,502	4,347	2,216	6,986
O	806	853	47	75	42	392	528	281	3,450	2,883	1,533	18,821
P	804	815	12	260	115	582	1,060	431	2,404	5,792	2,354	13,136
Q	800	843	43	146	28	302	496	214	1,702	1,939	836	6,647
			平均	196	65	416	691	340	1,697	3,271	1,612	8,036
			標準偏差	123			407			2,023		
			焼却能力加重平均値	214			733			3,419		

g-N₂O/t-DS、平均値 3,755 g-N₂O/t-DS であり、IPCC の推奨値にくらべかなり大きな値となった。焼却炉においては、N₂O 排出濃度は焼却炉のフリーボード温度でほぼ決定されることが確認された。この知見をもとに、全国 17 基の下水汚泥焼却炉の運転データを解析し、フリーボード最高温度から N₂O 排出濃度を推定し、排出係数を計算した。17 基の排出係数の平均値（容量勘案値）は 733 g-N₂O/t-WS で、ほぼ実地調査した焼却炉の平均値と一致した。

6. メタンインベントリーに関する研究

石炭採掘に伴い大気中に放散されるメタンの量に関しては様々な推定がなされているが、石炭資源が広く地球上に賦存し、多くの種類の石炭が採掘されていること、採掘状況の集約が困難なこと、採掘の進展に伴い状況が変化することなどの要因により推定値の評価がなされていない。実測を通じ、石炭起源のメタンの地球温暖化への寄与を定量的に明らかにし、これまでの推定値の評価を行うとともに、その結果を基に効果的なメタン排出量削減のために改善すべき石炭開発・採掘手法を明らかにすることが必要である。

そのため、露天採掘および坑内採掘を行っている国内の石炭鉱山での採掘に伴う温室効果ガス排出インベントリ調査を行った。

6. 2 研究方法

露天採掘鉱山については、露天採掘を行っている石炭鉱山での採掘に伴い投入されるエネルギー、資材を調査するとともに、採掘現場でのメタンフラックス測定を行った。今回フラックス測定を試みた方法は、空気力学的手法によるもので、メタン濃度の時間平均値の鉛直方向の勾配に、水平風速の鉛直分布から渦拡散係数を導いて評価する方法である。

地上 1m, 3m に吸引口を設け、内径 3mm のビニル管で約 30 分間をかけて気体サンプリングバッグに試料を採取した。その



図 14 露天掘石炭鉱山測定現場

間、三次元超音波流速計を吸引口近傍に設置し、データロガーに三次元風速を収録した。作業中に 3 回（約 3 時間間隔）、同様の測定を行い、試料をガスクロマトグラフ (FID)、非分散赤外ガス濃度計で分析した。1 トンあたり 20m³ のメタンを包蔵した石炭を約 1 ヶ月かけて採掘する間に、風速 1m 程度で最大 0.1ppm 程度の鉛直濃度差が出る試算に基づき試料採取、分析条件を設定した。

北海道三鉱石油株式会社三美炭鉱（北海道美唄市）の二番層、四番層採掘現場を測定現場に選定し、平成 12 年 9 月 5 日から 10 日までの間、測定、分析を行った（図 14）。測定現場は、それまでの作業の進展、天候に合わせ、本採掘で約 2000 トンの石炭を採掘後約 2 週間程度が経過した状態であった。

また、坑内採掘鉱山について、採掘に伴うメタン排出量データの解析を行った。メタン排出量は①総排気中のメタン濃度と排気量、さらに②ガス誘導設備により回収されたメタンについて、解析を行った。解析に用いたデータは、主に経済産業省で集約し、公表している統計データ^{11,12)}

を基に、整理した。

6. 2 結果・考察

6. 2. 1 露天採掘鉱山

メタンフラックス測定結果例を図 15 に示す。鉛直方向 2 地点間の濃度差、並行して測定したバックグラウンドとの濃度に有意な差は認められず、メタンフラックスを求めることは出来なかった。

作業終了から時間が経過してしまった現場しか設定できなかつたため、メタンの放出量のごくわずかであり、測定装置の測定限界以下の濃度差で、分析にかからなかつたことによるものと思われる。石炭は採掘後数秒から数時間でほとんどのメタン放出が行われ、特に露天石炭鉱山では、

薄い表土を通して、さらには剥土段階から放出が行われていることが想定される。坑内採掘での石炭からのメタン放出時間特性はいくつかの報告があるが、全放出量の 1% 程度が坑口を出た後に放出される報告もある。今回の測定ではそれを裏付ける結果となっている。

石炭鉱山起源のメタン放出量の精度を高めるためには、未採掘試料の採取、放出試験による推定法を見直し、さらに未採掘段階での自然放出量も地層のガス透過性などを基に推定する必要がある。

6. 2. 2 坑内採掘鉱山

坑内採掘を行う石炭鉱山で、採掘に関するマクロなパラメータを説明変数としてメタン排出量を求めた結果、図 16 のとおり、切羽の平均採掘深度が深くなるにつれ、出炭トン当たりのメタン量が増加する傾向が確認できた。切羽深度以外の要因でガス量も変動するため、ばらつきも多いが、深度 (d m) とガス量 (q m^3/ton) 間に指数関数を想定し、回帰を行うと下の関係が得られる。

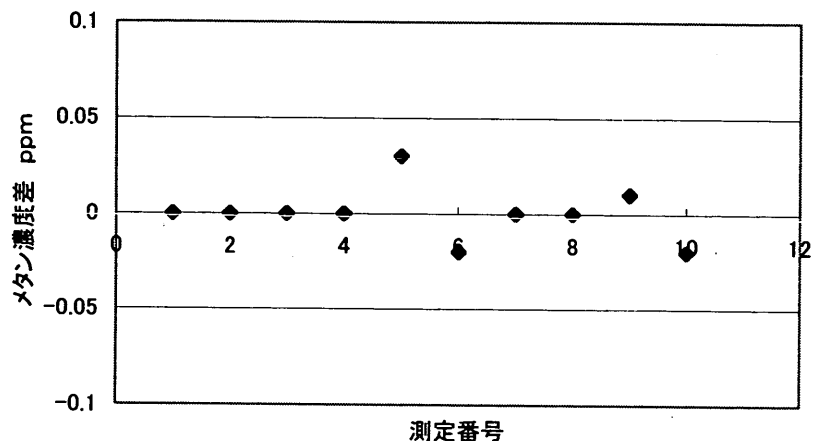


図 15 各測定における鉛直方向メタン濃度差 Ch=1m- Ch=3m

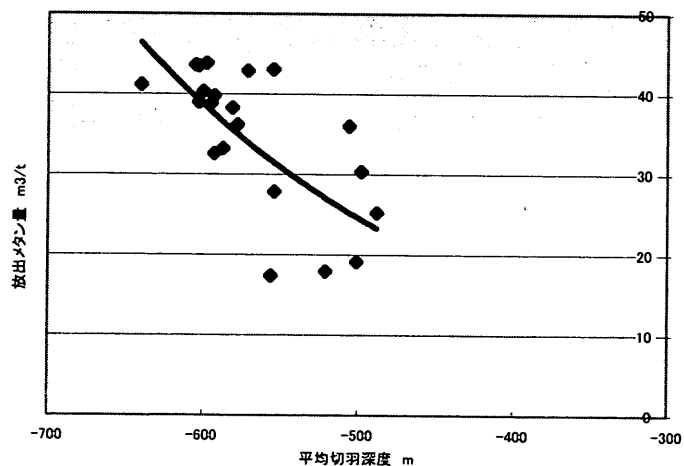


図 16 平均採掘切羽深度と単位放出メタン量の関係

$$q = 2.54e^{-0.0045d}$$

この関係から、深度 0m の露天掘り石炭鉱山のメタン湧出量を推定すると 2.5 m³/ton となる。

IEA が主要産炭国のデータを中心に整理した、深度別のメタン量¹²⁾は今回の結果の半分程度であり、この結果を広く適用するには、炭種ごとの整理が必要である。また、実際の坑内採掘石炭鉱山では、安全対策のため採掘区域から事前にガス抜きがなされている場合が多く、その抜かれたガスの大部分は有効利用されている。しかし、そのガス抜き、利用の割合は、国や現場ごとに大きく異なっているのが現状である。そのため、更なる世界規模で条件を整合させた調査、検討が必要となる。

6. 3 本研究により得られた成果

露天採掘、坑内採掘起源のメタン排出量を推計する測定、データ収集を行った。その結果、坑内採掘の切羽平均深度と湧出メタン量に一定の関係を見出すことが出来た。これをもとに、採掘深度といった、一般的な値からメタン量の推定が可能であることが確認され、調査の困難な多くの石炭鉱山での湧出を推定できる可能性が得られた。

7. 引用文献

- 1) F. Fievet et al., J. Mater. Educ., 13, 79 (1991)、L. K. Kurihara et al., Nanostructured Materials, 5, 607(1995)
- 2) J. Oi et al., Chem. Lett., (1995) 453
- 3) J. Oi et al., Appl. Catal. B, 12, 277(1997)
- 4) J. Perez-Ramirez et al., B, 35, 227(2002)
- 5) G. Centi et al., Adv. Environ. Res, 4, 325(2000)
- 6) S. Imamura et al., J. Mol. Catal. A, 139, 55(1999)
- 7) 玉置、他：環境技術、24、p.50(1995)
- 8) <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/gpgaum.htm>
- 9) Yasuda, K. :Report of Kanagawa Environmental Research Center, vol. 16, p.49, Kanagawa Environmental Research Center, Kanagawa, 1993
- 10) 酒井、他：土木研究所資料「平成 11 年度下水道関係調査研究年次報告書集」、p.125, 2000
- 11) エネルギー生産・需給統計年報(石油・石炭・コークス) 経済産業省経済産業政策局調査統計部・経済産業省資源エネルギー庁資源・燃料部 (財) 経済産業調査会
- 12) Global Methane and the Coal Industry; International Energy Agency, OECD, 1994

8. 国際共同研究等の状況

- | | |
|-------------------|----------------------------------|
| (1) 国際共同研究計画名 | 日英科学技術協力協定に基づく協力 |
| (2) 協力案件名 | No. 97-D-J17 「資源採掘による環境インパクトの評価」 |
| (3) カウンターパート所属・氏名 | ロンドン大学インペリアルカレッジ S. Durucan 教授 |
| (4) 連携状況 | 情報交換、研究者交流 |

9. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

<学術誌 (査読あり)>

- ① S. Kameoka, K. Kita, T. Takeda, S. Tanaka, S. Ito, K. Yuzaki, T. Miyadera and K. Kunimori, Catal. Lett., 69, 169-173(2000) "Simultaneous removal of N_2O and CH_4 as the strong greenhouse-effect gases over Fe-BEA zeolite in the presence of oxygen",
- ② T. Nanba, A. Obuchi, S. Akaratiwa, S. Liu, J. Uchisawa, S. Kushiyama: Chem. Lett., 986-987 (2000) "Catalytic Hydrolysis of HCN over H-ferrierite"
- ③ S. Kameoka, K. Yuzaki, T. Takeda, S. Tanaka, S. Ito, T. Miyadera and K. Kunimori, "Selective catalytic reduction of N_2O with C_3H_6 over Fe-ZSM5 catalyst in the presence of excess O_2 : The correlation between the induction period and the surface species produced", Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 256-260.
- ④ S. Kameoka, S. Tanaka, K. Kita, T. Nobukawa, S. Ito, T. Miyadera and K. Kunimori, Stud. Surf. Sci. Catal., 135, 321(2001.7), "Selective catalytic reduction of N_2O with light alkanes over different Fe-zeolite catalysts"
- ⑤ S. Kameoka, K. Kita, S. Tanaka, T. Nobukawa, S. Ito, K. Tomishige, T. Miyadera and K. Kunimori, Catalysis Letters, 79, pp.63-67(2002.4), "Enhancement of C_2H_6 oxidation with O_2 by the presence of N_2O over Fe ion-exchanged BEA zeolite catalyst"
- ⑥ T. Nobukawa, K. Kita, S. Ito, T. Miyadera, S. Kameoka, K. Tomishige, and K. Kunimori, Studies in Surface Science and Catalysis, 142, pp. 557-564(2002.9), "Selective catalytic reduction of N_2O with light alkanes and N_2O decomposition over Fe-BEA zeolite catalysts"
- ⑦ M. Sagisaka, A. Inaba: International Journal of LCA, 7, 3, 186-187(2002), "LCA Case Studies to Compile Background Database -Extraction of Mineral Resources-

<学術誌 (査読なし)>

なし

<書籍>

なし

<報告書類等>

なし

(2) 口頭発表

- ① T. Nanba, A Obuchi, S. Liu, J. Uchisawa, A. Kushiyama: Pasificchem2000, Hawaii(2000.12), "Relationship between HCN hydrolysis and selective catalytic reduction activity over H-ferrierite catalyst"
- ② T. Miyadera, S. Kameoka, Y. Ukisu: Pasificchem2000, Hawaii(2000.12), "Selective reduction of NO_x by alcohols and dimethyl ether over silver base catalysts"
- ③ 難波哲哉、小渕 存、劉社田、内澤潤子、櫛山 暁: 第 87 回触媒討論会(2001.3), 「H-フェリエライト上での HCN および HNC O の加水分解特性」
- ④ 鈴木善三、落修一、宮田和男、第 11 回環境工学総合シンポジウム, 講演予稿集

p. 387 (2001. 7) 「下水汚泥流動焼却炉の亜酸化窒素排出量の連続測定」

- ⑤ M. Sagisaka : ISO14000 seminar, IPLHI, Jakarta. Indonesia (2001.9), “Hopes for LCA -Fossil Fuels Extraction as an Example- “
- ⑥ 喜多賢二, 信川健, 田中伸一, 伊藤伸一, 亀岡聡, 富重圭一, 宮寺達雄, 国森公夫, 第 88 回触媒討論会, 3A14 (2001.10), 「Fe イオン交換ゼオライト触媒を用いた各種炭化水素による N₂O 選択還元の反応メカニズム」
- ⑦ 宮寺達雄, 浮須祐二, 日本化学会第 82 秋季年会, 1A6-13 (2002.9), 「メタノールによる NO_x の選択接触還元」
- ⑧ M. Sagisaka, Y. Sakuragi, S. Shimada : Japan-Australia Workshop Coal Research Workshop, Tokyo. Japan 2002, ” LCA Approach for Coal Exploitation System”
- ⑨ 櫻木ゆかり, 島田荘平, 匂坂正幸 : 日本エネルギー学会 80 周年記念大会 (2002.8), 「CBM 増進回収法のライフサイクルアセスメント」
- ⑩ 櫻木ゆかり, 島田荘平, 匂坂正幸, 稲葉敦 : 資源・素材学会平成 15 年度春季大会 (2003), 「ライフサイクル影響評価を用いた ECBMR の総合的費用対効果分析」
- ⑪ 宮寺達雄, 浮須祐二, 日本化学会第 83 春季年会, 1PB-060 (2003.3), 「メタノール、ジメチルエーテルによる NO_x の選択接触還元」

(3) 出願特許

- ① 宮寺達雄, 浮須祐二, 国森公夫, 亀岡 聡 : 資源環境技術総合研究所・筑波大学 ; 「亜酸化窒素ガス含有ガスの処理方法及びその処理触媒」, 特願2000-108651, 平成12年4月10日
- ② 宮寺達雄, 浮須祐二, 国森公夫, 亀岡 聡 : 資源環境技術総合研究所・筑波大学 ; 「窒素酸化物の還元処理方法」, 特願2001-360310, 平成13年11月27日

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

10. 成果の政策的な寄与・貢献について

N₂Oインベントリーに関しては「温暖化ガス排出目録」にデータを提供し、IPCCへ報告されている。その他に関しては今後、学会等を通じ、成果の広報・普及に務める。